

## MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

### 1. EP0516019A2 19921202 Process for preparing syndiotactic polyolefins with large molecular weight distribution

**Assignee/Applicant:** HOECHST AG

**Inventor(s)** : SPALECK WALTER DR ; WINTER ANDREAS DR ; DOLLE VOLKER DR

**Priority (No,Kind,Date)** : DE4117260 A 19910527 I

**Application(No,Kind,Date)**: EP92108789 A 19920525

**IPC:** 5C 08F 4/642 A

**Language of Document:** GER

**Abstract:**

Syndiotaktische Polyolefine mit einer Molmassenverteilung Mw/Mn &gt; 3, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, erhält man durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen der Formel RCH=CHR, bei der ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Aluminoxan und einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) verwendet wird, wobei die Übergangsmetallkomponente aus mindestens 2 Metallocenen der Formel

besteht, die stereorigid sind und deren Molekuelteil, der durch Zr und die Substituenten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup>; gebildet wird, Cs- Symmetrie oder leicht gestoerte Cs- Symmetrie aufweist.

**Legal Status:**

Date	+/-	Code	Description
19921202	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES: Kind code of corresponding patent document: A2; AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE
19930217	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES: Kind code of corresponding patent document: A3; AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE
19930616	(+)	17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED Effective date: 19930422;
19950215	(+)	17Q	FIRST EXAMINATION REPORT Effective date: 19950103;
19951227		REF	CORRESPONDS TO: Corresponding patent document: 132168; Country code of corresponding patent document: AT; Publication date of corresponding patent document: 19960115; Kind code of corresponding patent document: T;
19951227	(+)	AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES: Kind code of corresponding patent document: B1; AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE
19960208		REF	CORRESPONDS TO: Corresponding patent document: 59204800; Country code of corresponding patent document: DE; Publication date of corresponding patent document: 19960208;
19960306	(+)	ITF	IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED New owner name: ING. C. GREGORJ S.P.A.;
19960316		REG	REFERENCE TO A NATIONAL CODE : ES; : FG2A; Corresponding patent document: 2082274; Country code of corresponding patent document: ES; Kind code

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19960403 (+) GBT of corresponding patent document: T3;  
GB: TRANSLATION OF EP PATENT FILED (GB SECTION  
77(6)(A)/1977) Effective date: 19960304;  
19960412 (+) ET FR: TRANSLATION FILED

19961218 (+) 26N NO OPPOSITION FILED

20020101 REG REFERENCE TO A NATIONAL CODE : GB; : IF02;

20030107 (-) EUG SE: EUROPEAN PATENT HAS LAPSED

20030115 REG REFERENCE TO A NATIONAL CODE : CH; : PL;

20030203 (-) NLV4 NL: LAPSED OR ANULLED DUE TO NON-PAYMENT OF  
THE ANNUAL FEE Effective date: 20021201;

20060208 REG REFERENCE TO A NATIONAL CODE : GB; : 732E;

20060609 REG REFERENCE TO A NATIONAL CODE : FR; : CD;

20060609 REG REFERENCE TO A NATIONAL CODE : FR; : TP;

---

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 516 019 A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92108789.6

⑮ Int. Cl. 5: C08F 4/642, C08F 10/00

⑭ Anmeldetag: 25.05.92

⑯ Priorität: 27.05.91 DE 4117260

⑰ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

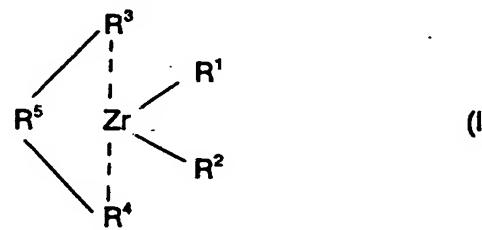
⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.12.92 Patentblatt 92/49

⑰ Erfinder: Winter, Andreas, Dr.  
Taunusblick 10  
W-6246 Glashütten 2(DE)  
Erfinder: Dolle, Volker, Dr.  
Hattersheimer Strasse 15  
W-6233 Kelkheim am Taunus(DE)  
Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.  
Sulzbacher Strasse 63  
W-6237 Liederbach(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung.

⑯ Syndiotaktische Polyolefine mit einer Molmassenverteilung  $M_w/M_n \geq 3$ , die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, erhält man durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen der Formel  $RCH=CHR$ , bei der ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Aluminoxan und einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) verwendet wird, wobei die Übergangsmetallkomponente aus mindestens 2 Metallocenen der Formel



besteht, die stereorigid sind und deren Molekülteil, der durch Zr und die Substituenten  $R^1 - R^4$  gebildet wird,  $C_s$ -Symmetrie oder leicht gestörte  $C_s$ -Symmetrie aufweist.

EP 0 516 019 A2

EP 0 516 019 A2

Von Metallocenkatalysatoren in Verbindung mit Aluminoxanen als Cokatalysatoren ist bekannt, daß bei ihrem Einsatz Olefine zu Polyolefinen mit enger Molmassenverteilung, Mw/Mn von 2-3, polymerisiert werden können (J. Polym. Sci, Pol. Chem. Ed. 23 (1985) 2117, EP-A 302 424).

Solche eng verteilten Polyolefine eignen sich beispielsweise für Anwendungen im Präzisionsspritzguß, 5 Spritzguß allgemein und für die Faserherstellung. Für zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise Tiefziehen, Extrudieren, Hohlkörperblasformen sowie für die Herstellung von Polyolefinschäumen und Folien werden breitere oder bimodale Molmassenverteilungen gefordert.

Für Polyethylen wurde vorgeschlagen, solche Produkte durch Verwendung von zwei oder mehr Metallocen-Katalysatoren in der Polymerisation zu realisieren (EP-A-128 045). Die beschriebenen Systeme 10 sind achirale Katalysatoren und würden bei der Polymerisation von Propen ataktisches Polypropylen liefern. Ataktisches Polypropylen ist jedoch als Konstruktionswerkstoff ungeeignet.

Die Herstellung von Stereoblockpolypropylen mit Mw/Mn von 13-15 ist aus DE-OS 36 40 924 bekannt. 15 Die dort beschriebenen Katalysatorsysteme sind ebenfalls nicht geeignet, Polyolefine hoher Taktizität zu bilden. Ferner sind die bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen realisierbaren Molmassen zu niedrig.

In der EP-A 310 734 werden Polymerisationssysteme bestehend aus einer Mischung eines Hafnocens 20 und eines Zirkonocens, die beide chiral und stereorigid sind, zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropylen vorgeschlagen. Die erhaltenen Produkte haben breite bis bimodale Verteilungen mit Mw/Mn zwischen 3,7 und 10,3.

Unter Verwendung nur eines Hafnocenkatalysators wird bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur 25 gemäß EP-A 355 439 breitverteiltes isotaktisches Polypropylen erhalten.

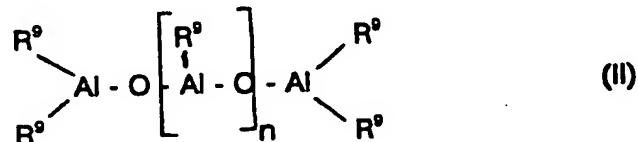
Syndiotaktisches Polypropylen mit breiter oder bimodaler Verteilung (Mw/Mn > 6,4) wird in der EP-A 387 691 unter Verwendung eines Hafnocenkatalysators hergestellt.

Nachteile dieser Verfahren sind die für industrielle Anwendungen zu hohen Kosten für Hafniumkatalysatoren 30 in Verbindung mit ihrer niedrigen Polymerisationsaktivität, die zusätzlich noch eine umfassende kostenintensive Reinigung des hergestellten Polymeren von Katalysatorresten erforderlich macht.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Katalysatorsystem und ein Verfahren zu finden, mittels dessen syndiotaktische Polyolefine mit breiter bis bimodaler Verteilung hergestellt werden können, welche sich für 35 industrielle Anwendungen eignen.

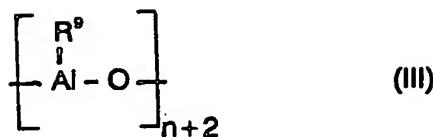
Gelöst wird die Aufgabe durch Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus mindestens zwei speziellen Zirkonocenen, die stereorigid und prochiral, nicht jedoch zwingend chiral sind, und die C<sub>2</sub>-Symmetrie oder nur leicht gestörte C<sub>2</sub>-Symmetrie aufweisen, und einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins mit einer 40 Molmassenverteilung Mw/Mn ≥ 3, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R<sup>a</sup>CH = CHR<sup>b</sup>, worin R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II



50 für den linearen Typ und/oder der Formel III

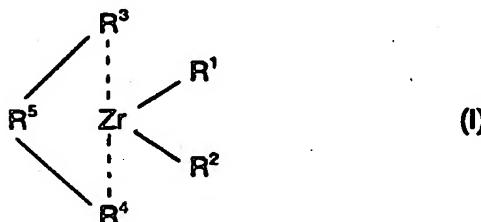
5



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste  $R^3$  gleich oder verschieden sein können  
 10 und eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans  
 aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung  $AlR^3_3$   
 besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente mindestens 2 Metallocene der  
 Formel I

15

20

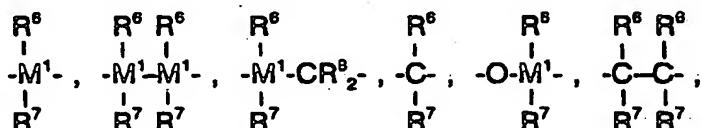


25

verwendet werden, die stereorigid sind und deren Molekülteil, der durch Zr und die Substituenten  $R^1$ - $R^4$  gebildet wird,  $C_s$ -Symmetrie oder leicht gestörte  $C_s$ -Symmetrie aufweist; wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,  
 30  $R^3$  und  $R^4$  verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom Zr eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,  
 $R^5$

35

40



$= BR^6$ ,  $= AIR^6$ ,  $= -Ge-$ ,  $= -Sn-$ ,  $= -O-$ ,  $= -S-$ ,  $= SO$ ,  $= SO_2$ ,  $= NR^6$ ,  $= CO$ ,  $= PR^6$  oder  $= P(O)R^6$  ist, wobei  $R^6$ ,  
 45  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^6$  und  $R^7$  oder  $R^6$  und  $R^8$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und  $M^1$  Silizium, Germanium oder Zinn ist.

50 Dabei steht Alkyl für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und Halogen bevorzugt für Fluor oder Chlor, insbesondere für Chlor.

Der Begriff  $C_s$ -Symmetrie bedeutet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, daß die Metallocene I in dem Molekülteil Zr,  $R^1$ - $R^4$  senkrecht zur Ebene, die von Zr,  $R^1$  und  $R^2$  aufgespannt wird, eine Spiegelebene besitzen. Die Winkelhalbierende von  $\angle R^1-Zr-R^2$  verläuft in dieser Spiegelebene.

55 Im Fall der leicht gestörten  $C_s$ -Symmetrie kann  $R^1$  ungleich  $R^2$  sein, oder die Reste  $R^3$  und/oder  $R^4$  sind substituiert (wie z.B. Methylcyclopentadienyl).

Bevorzugt sind Metallocene, deren  $C_s$ -Symmetrie nicht gestört ist.

Dabei ist zu beachten, daß der Begriff  $C_s$ -Symmetrie und dessen Bedeutungsumfang durch eine

formale (idealisierte) Betrachtung des Metallocenmoleküls I bestimmt sind. Das bedeutet, daß Verschiebungen im genannten Molekülteil, z.B. hervorgerufen durch die Brücke  $R^5$ , die sich bei einer vollständigen Strukturaufklärung (Röntgenstrukturanalyse) ergeben würden und bei strenger Betrachtung nicht als  $C_s$ -symmetrisch bezeichnet werden könnten, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung unberücksichtigt bleiben.

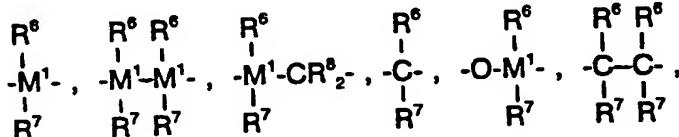
5 Für die Formel I gilt ferner:

$R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2$ -weise  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - $C_8$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - $C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - $C_{12}$ - $C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - $C_{10}$ -Arylalkylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor,

10  $R^3$  und  $R^4$  sind verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom Zr eine Sandwichstruktur bilden kann.

15 Bevorzugt sind  $R^3$  und  $R^4$  Fluorenyl und Cyclopentadienyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von  $R^6$  tragen können.

$R^5$  ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste  $R^3$  und  $R^4$  verknüpft und bedeutet



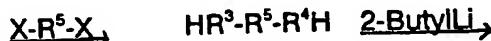
25

$= BR^6$ ,  $= AIR^6$ ,  $= -Ge-$ ,  $= -Sn-$ ,  $= -O-$ ,  $= -S-$ ,  $= SO_2$ ,  $= NR^6$ ,  $= CO$ ,  $= PR^6$  oder  $= P(O)R^6$  ist, wobei  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise  $CF_3$ -Gruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -, 30

zugsweise  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxy- vorzugsweise  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - $C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - $C_{12}$ -gruppe, eine  $C_8$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_8$ - $C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - $C_{12}$ -Alkylarylgruppe bedeuten, oder  $R^6$  und  $R^7$  oder  $R^6$  und  $R^8$  bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

35  $M^1$  ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.  $R^5$  ist vorzugsweise  $= CR^6R^7$ ,  $= SiR^6R^7$ ,  $= GeR^6R^7$ ,  $= -O-$ ,  $= -S-$ ,  $= SO$ ,  $= PR^6$  oder  $= P(O)R^6$ . Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:

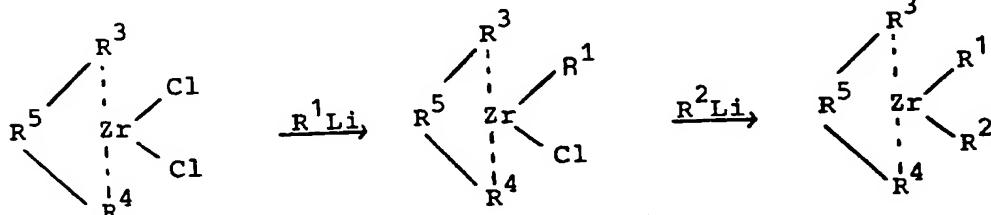
40



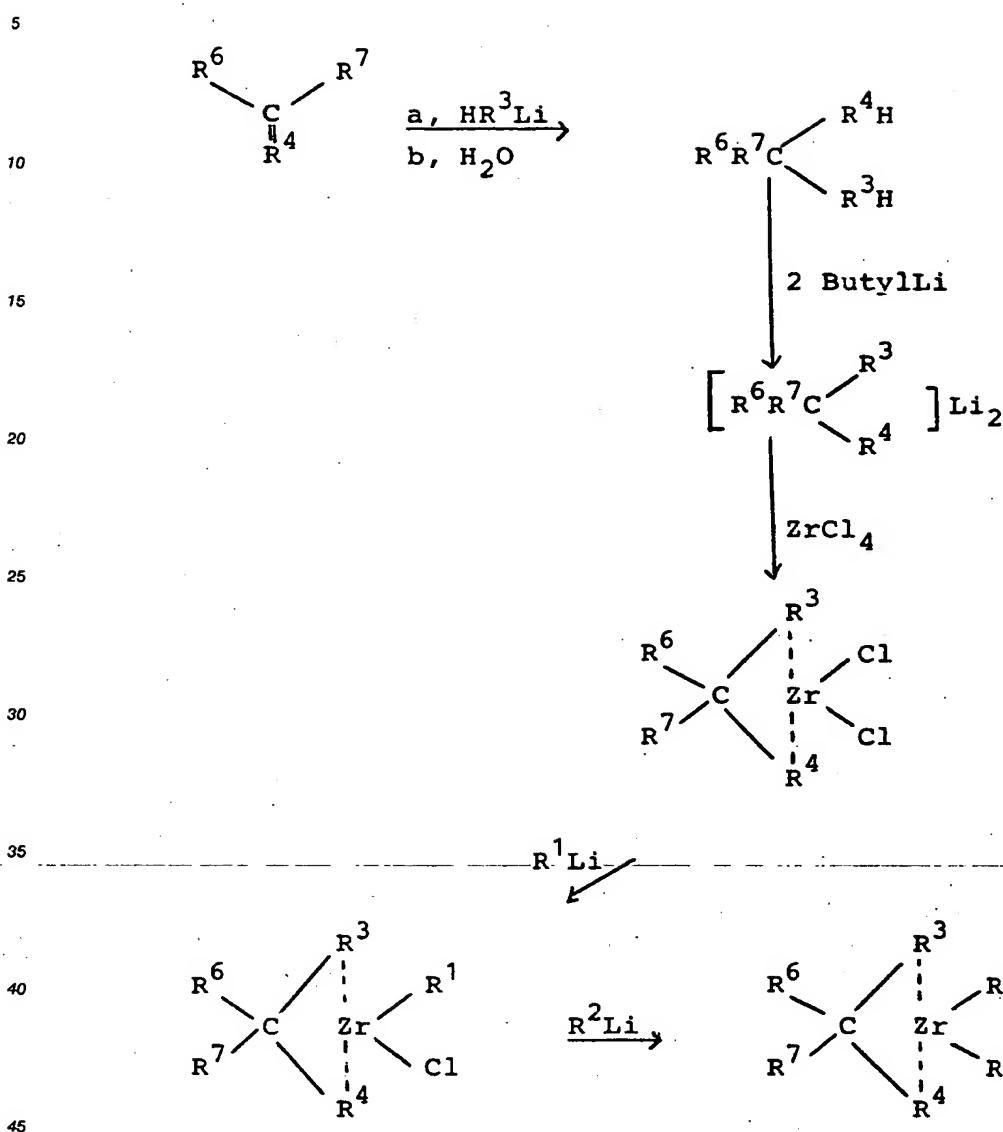
45



50



(X = Cl, Br, J, O-Tosyl)  
oder



(vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und EP-A 320 762).

Die Auswahl der Metallocene für die Polymerisation von Olefinen zu breit- oder mehrmodal verteilt Polyolefin kann durch jeweils eine Testpolymerisation pro Metallocen erfolgen (vgl. Ausführungsbeispiele). Dabei wird das Olefin zum Polyolefin polymerisiert und dessen mittleres Molekulargewicht Mw sowie dessen Molmassenverteilung Mw/Mn mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Je nach gewünschter Molmassenverteilung werden dann die Metallocene kombiniert. Unter Einbezug der Polymerisationsaktivitäten ist man z.B. mittels Computersimulation der kombinierten Gelpermeationskurven ohne weiteres in der Lage, über die Art der Metallocene und über das Mengenverhältnis der Metallocene untereinander jede gewünschte Molmassenverteilung zu erzielen.

Die Zahl der erfundungsgemäß zu verwendenden Metallocene I beträgt bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2. Es kann jedoch auch eine große Anzahl (wie z.B. 4 oder 5) eingesetzt werden.

Unter Einbeziehung der Polymerisationsaktivitäten und Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler oder in Gegenwart von Comonomeren, kann das Rechensimulationsmodell noch weiterverfeinert und die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens noch verbessert werden.

5 Bevorzugt eingesetzte Metallocene sind (Arylalkylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, (Diarylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und (Dialkylmethylen)(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

10 Besonders bevorzugt sind dabei (Methyl(phenyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid sowie (Diphenylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und (Dimethylmethylen)(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

15 Als Cokatalysator wird ein Aluminoxan der Formeln II und/oder III verwendet, wobei n eine ganze Zahl von 0 - 50, bevorzugt 10 - 35, bedeutet.

20 Bevorzugt sind die Reste R<sup>9</sup> gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

25 Sind die Reste R<sup>9</sup> unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R<sup>9</sup>) enthalten sind.

30 Statt des Aluminoxans kann auch eine Mischung bestehend aus Aluminoxan und AlR<sup>9</sup> verwendet werden. Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gastörmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R<sup>9</sup> werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR<sub>3</sub> + AlR'<sub>3</sub>) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

35 Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

40 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

45 Es ist möglich, die Metallocene vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion jeweils getrennt oder zusammen als Mischung mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzaktiviert. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

50 Die Voraktivierung der Metallocene wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt werden dabei die Metallocene als Feststoff in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoff verwendet.

55 Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Die Metallocene können in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie jedoch in einer Menge von 10<sup>-4</sup> 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C.

60 Die Metallocene können auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

65 Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

70 Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel R<sub>x</sub>NH<sub>4-x</sub>BR'<sub>4</sub> oder der Formel R<sub>3</sub>PHBR'<sub>4</sub> als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x = 1, 2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt der Metallocene mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

75 Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe<sub>3</sub> oder AlEt<sub>3</sub> vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

80 Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der

Formel  $R^a-CH=CH-R^b$ . In dieser Formel sind  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen.  $R^a$  und  $R^b$  können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

5 Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

10 Dabei werden die Metallocene in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan oder die Mischung Aluminoxan/AlR<sup>9</sup> wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

15 Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Decan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

20 Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C mit hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit breiter, bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung, hoher Molmasse, hoher Syndiotaktizität und guter Kornmorphologie erzeugen.

30 Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich besonders gut zur Herstellung von Folien, insbesondere transparenter Folien, für Tiefziehanwendungen, Polyolefinschäume, Extrusionsanwendungen sowie für die Herstellung transparenter Hohlkörper und für das Hohlkörperblasenformen allgemein.

35 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

$VZ$  = Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g

35  $M_w$  = Molmassengewichtsmittel in g/mol

$M_n$  = Molmassenzahlenmittel in g/mol

40  $M_w/M_n$  = Molmassendispersität

(= Molmassenverteilung)

ermittelt durch  
Gelpermeations-  
chromatographie

45  $SI$  = Syndiotaktischer Index ( $SI = rr + 1/2 mr$ ) ermittelt durch <sup>13</sup>C-NMR-

Spektroskopie

50  $n_{syn}$  = syndiotaktische Blocklänge

$MFI (230/5)$  = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; in dg/min

#### A. Herstellung von geeigneten Metallocenen

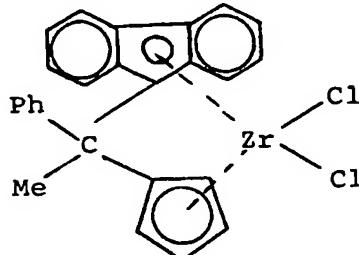
55 Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen der Metallocensynthese wurden unter Schutzgas unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt.

## Beispiel 1

(Phenyl(methyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid

5

10



15

Eine Lösung von 11,4 g (67,8 mmol) 6-Methyl-6-phenyl-fulven in 40 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 67,8 mmol Lithiumfluoren in 50 cm<sup>3</sup> THF versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt. Die dabei ausgefallene Substanz wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 19,1 g (84,2 %) 2,2-Cyclopentadienyl(9-fluorenyl)-ethylbenzol (korrekte Elementaranalysen; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum).

10,0 g (29,9 mmol) der Verbindung wurden in 60 cm<sup>3</sup> THF gelöst und bei 0 °C mit 26 cm<sup>3</sup> (65 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium versetzt. Nach 15 min Rühren wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende dunkelrote Rückstand wurde mehrmals mit Hexan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Es wurden 15,6 g des roten Dilithiosalzes als THF-Addukt erhalten; es enthielt ca. 30 % THF.

Eine Suspension von 3,48 g (14,9 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 70 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei -78 °C mit 14,9 mmol des Dilithiosalzes versetzt. Nach dem langsam Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und über eine G4-Fritte filtriert; der Rückstand wurde mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Das rote Filtrat wurde vollständig eingeengt und der orangefarbene Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Man erhielt 1,8 g (25 %) Methylphenylmethylen-(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkondichlorid als rosafarbenes Kristallpulver. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,1 - 8,25 (m, Flu-H, Ph-H), 6,90 (m, Ph-H), 6,10-6,50 (m, Ph-H, Cp-H), 5,90, 5,75 (2 x m, Cp-H), 2,55 (s, CH<sub>3</sub>).

35

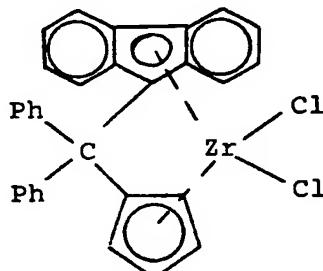
## Beispiel 2

Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid

40

45

50



Eine Lösung von 5,10 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm<sup>3</sup> (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 min wurde die orange Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und Ober Nacht gerührt. Zur dunkelroten Lösung wurden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, und die Lösung wurde ausgeethert. Die über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Etherphase wurde eingeengt und bei -35 °C der Kristallisation

überlassen. Man erhielt 5,1 g (42 %) 1,1-Gyclopentadienyl-(9-fluorenyl)diphenylmethan als beiges Pulver.

2,0 g (5,0 mmol) der Verbindung wurden in 20 cm<sup>3</sup> THF gelöst und bei 0 °C mit 6,4 cm<sup>3</sup> (10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und mehrmals mit 5 Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das rote Pulver bei -78 °C zu einer Suspension von 1,16 g (6,00 mmol) ZrCl<sub>4</sub> gegeben. Nach dem langsamen Aufwärmen wurde der Ansatz noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert. Der rosarote Rückstand wurde mit 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 120 cm<sup>3</sup> Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 0,55 10 g des Zirkon-Komplexes in Form eines rosaroten Kristallpulvers.

Das orangefarbene Filtrat des Reaktionsansatzes wurde eingeeengt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierten weitere 0,45 g des Komplexes. Gesamtausbeute 1,0 g (36 %). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M<sup>+</sup> = 556. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,90-8,25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6,40 (m, 2, Ph-H), 6,37 (t, 2, Cp-H), 5,80 (t, 2, Cp-H).

15 Das Metallocen Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid wurde in Anlehnung an die Literaturstelle J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 6255 hergestellt.

Um gezielt eine gewünschte Molmassenverteilung Mw/Mn (Breite der Molmassenverteilung, monomodal, bimodal oder multimodal) herzustellen, muß das Polymerisationsverhalten der in der Kombination dazu einzusetzenden Metallocene bekannt sein. Dazu wird von jedem der infrage kommenden Metallocene 20 mindestens eine Testpolymerisation durchgeführt.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen anhand von drei geeigneten Metallocenen das Vorgehen und die Möglichkeiten der Metallocenkombinationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen breiten oder mehrmodalen Molmassenverteilung.

## 25 Testpolymerisationen

### Beispiel 3

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. 30 Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminodoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxans n = 20) zugegeben und der Ansatz wurde 15 Minuten bei 30 °C gerührt. Parallel dazu wurden 11,9 mg (0,023 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminodoxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 15 min wurde die Lösung in den Reaktor gegeben und die Polymerisationstemperatur auf 60 °C gebracht. Nach einer 35 Polymerisationsdauer von 1 h wurde die Polymerisation beendet. Es wurden 0,95 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 79,8 kg Polypropylen/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 459 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 547 000, M<sub>n</sub> = 188 000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,9, SI = 96,5 %; n<sub>syn</sub> = 38,4; MFI 230/5 = < 0,1 dg/min.

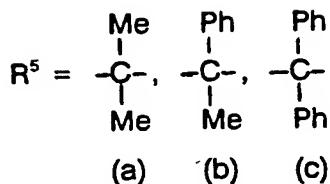
## 40 Beispiel 4

Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, eingesetzt wurden jedoch 13,5 mg (0,027 mmol) Phenyl(methyl)-methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid. Erhalten wurden 0,94 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 69,5 kg Polypropylen/g 45 Metallocen x h. VZ = 364 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 490 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,6; SI = 97,0 %; n<sub>syn</sub> = 40,2; MFI (230/5) = 0,25 dg/min.

## 50 Beispiel 5

Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, eingesetzt wurden jedoch 13,9 mg (0,032 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid. Nach 2,5 h Polymerisation wurden 2,56 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 73,7 kg Polypropylen/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 125 cm<sup>3</sup>/g; 55 M<sub>w</sub> = 95250 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1; SI = 94,6 %; MFI (230/5) = 55 dg/min.

Die Beispiele 3 bis 5 zeigen, daß beispielsweise durch Variation des Restes R<sup>5</sup> in Formel I



10 Polymere mit niedriger (a), mittlerer (b) und hoher (c) Molmasse hergestellt werden können. Andere Modifikationen der Metallocenligandsphäre der Verbindungen der Formel I führen zu vergleichbaren Abstufungen. Die erfindungsgemäßen Kombinationen solcher Metallocene führen zu Produkten mit den erfindungsgemäßen breiten und mehrmodalen Molmassenverteilungen und werden in den folgenden Beispielen näher erläutert.

15 Herstellung von Polymeren mit breiter und/oder bimodaler Molmassenverteilung

Beispiel 6

20 Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, als Metallocenkomponente wurde jedoch eine Mischung aus 11,9 mg (0,023 mmol) Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 12,9 mg (0,030 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> der toluolischen Methylaluminoxanlösung aufgelöst.

25 Erhalten wurden 2,05 kg Polypropylen entsprechend einer Metallocengemischaktivität von 82,7 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 291 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 215 500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,0 bimodal; SI = 96,1 %.

Beispiel 7

30 Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 11,9 mg (0,023 mmol) und 6,5 mg (0,015 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,35 kg Polypropylen entsprechend 73,0 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 353 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 285 500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,4 bimodal; SI = 96,8 %.

35 Beispiel 8

Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 6,0 mg (0,011 mmol) und 12,9 mg (0,030 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,35 kg Polypropylen entsprechend 71,4 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 226 cm<sup>3</sup>/g;

40 M<sub>w</sub> = 168 500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,7, bimodal; SI = 96,0 %.

Beispiel 9

Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 20,0 mg (0,036 mmol) und 4,4 mg (0,010 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,87 kg Polypropylen, entsprechend 76,6 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 423 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 327 000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,9, SI = 96,6 %.

Beispiel 10

50 Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 4,0 mg (0,007 mmol) und 16,3 mg (0,038 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,45 kg Polypropylen, entsprechend 71,4 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 167 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 110 000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,0; SI = 95,9 %.

55 Beispiel 11

Ein trockener 150-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20 °C mit 80 dm<sup>3</sup> eines entaromati-

sierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100-120 °C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 320 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 500 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1180 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 40 °C aufgeheizt. Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 0,1 Vol.-% eingestellt und später dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit gehalten (on-line Gaschromatographie).

19,1 mg (0,039 mmol) Phenyl(Methyl)methylen(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 21,5 mg (0,039 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkondichlorid wurden gemischt und der Feststoff in 96 ml toluolischer Methylaluminoxanlösung (entsprechend 150 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Durch Kühlung wurde das Polymerisationssystem 5 h bei 40 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 2 bar CO<sub>2</sub>-Gas gestoppt und das gebildete Polymer auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 h bei 80 °C/200 mbar.

15 Es wurden 15,3 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität des Metallocengemisches von 75,2 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten. VZ = 523 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 368 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,2 bimodal; SI = 97,4 %.

#### Beispiel 12

20 Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betrugen jedoch 19,1 mg (0,039 mmol) und 11,0 mg (0,020 mmol), die Polymerisationstemperatur betrug 37 °C. Es wurden 9,7 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 64,5 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten. VZ = 428 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 326 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4; SI = 97,2 %.

#### Beispiel 13

25 Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betrugen jedoch 6,0 mg (0,012 mmol) und 12,4 mg (0,022 mmol) und die Polymerisationszeit war 7,5 h.

30 Es wurden 9,5 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 68,8 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten. VZ = 618 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 457 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4 bimodal; SI = 97,0 %.

#### Beispiel 14

35 Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betrugen jedoch 20,0 mg (0,040 mmol) und 4,8 mg (0,009 mmol). Die Polymerisationstemperatur betrug 35 °C. Es wurden 8,85 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 71,4 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten. VZ = 321 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 223 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,1; SI = 96,5 %.

#### Beispiel 15

40 Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betrugen jedoch 7,9 mg (0,016 mmol) und 44,3 mg (0,080 mmol). Es wurde kein Wasserstoff verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 44 °C. Es wurden 16,7 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 63,9 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten. VZ = 766 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 537 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4; SI = 97,0 %.

#### Beispiel 16

45 Ein trockener 24-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 35 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 18) beschickt. Der Inhalt wurde bei 30 °C 30 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 6,0 mg (0,011 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, 5,0 mg (0,010 mmol) Phenyl-(methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und 6,0 mg (0,014 mmol) Dimethylmethylen-(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid als Feststoffgemisch in 13,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 30 Minuten wurde die violettrote Lösung in den Reaktor gegeben, das Polymerisationssystem durch Wärmezufuhr in 5 Minuten auf 60 °C gebracht und 2 h bei dieser Temperatur

## EP 0 516 019 A2

gehalten.

Gestoppt wurde die Polymerisation durch die Zugabe von 1 Mol CO<sub>2</sub>-Gas.

Es wurden 2,3 kg Polymerprodukt erhalten. Die Aktivität betrug somit 67,6 kg PP/g Metallocengemisch x h.

VZ = 272 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 212 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,6; SI = 96,8 %.

5

### Beispiel 17

Beispiel 16 wurde wiederholt, neben Propylen und Methylalumininoxanlösung wurden zusätzlich jedoch noch 10 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff und 100 g Ethylen in den Reaktor eindosiert. Die Polymerisationstemperatur 10 betrug 50 °C. Unter diesen Polymerisationsbedingungen wurden 2,10 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 61,8 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

VZ = 330 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 205 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,9; 4,3 % Ethylengehalt, SI = 96,0 %.

### Beispiel 18

15

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 30 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylalumininoxans war n = 20) beschickt. Der Inhalt wurde bei 30 °C 10 Minuten gerührt.

20 Parallel dazu wurden 8,3 mg (0,015 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 7,4 mg (0,015 mmol) Phenyl(methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und nach 10 Minuten in den Reaktor eindosiert. Die Polymerisationstemperatur wurde 6,5 h bei 45 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen von Überschüssigem Propylen. Es wurden 1,95 kg Polymerprodukt erhalten, die Polymerisationsaktivität betrug somit 19,1 kg PP/g Metallocengemisch x h.

25 VZ = 556 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 427 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,9; SI = 97,6 %.

### Beispiel 19

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 24 Ndm<sup>3</sup> (entsprechend 1,5 bar)

30 Wasserstoff, 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 30 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylalumininoxans war n = 20) beschickt. Der Inhalt wurde bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 8,0 mg (0,014 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 8,0 mg (0,016 mmol) Phenyl(methyl)-methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 7,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (10 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor eindosiert. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 35 60 °C eingestellt und 1 h durch Kühlung gehalten.

Es wurden 1,30 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 81,3 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

VZ = 169 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 116 800 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0; SI = 96,8 %.

40

### Beispiel 20

Es wurde verfahren wie in Beispiel 19, verwendet wurden jedoch 40 Ndm<sup>3</sup> (2,5 bar) Wasserstoff und das Metallocengemisch bestand aus 8,0 mg (0,014 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-

45 zirkondichlorid und 9,0 mg (0,021 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid. Die Polymerisationstemperatur war 70 °C. Es wurden 3,23 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 190,5 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten. VZ = 105 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 68 600 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0; SI = 96,0 %.

50 Beispiel 21

Es wurde verfahren wie in Beispiel 20, es wurden jedoch nur 16 Ndm<sup>3</sup> (1 bar) Wasserstoff verwendet, und die Polymerisationstemperatur betrug 65 °C.

55 Es wurden 2,54 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 149,4 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

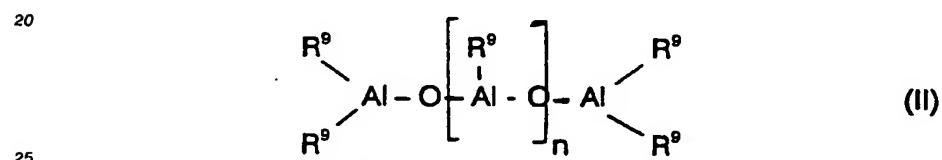
VZ = 182 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 128 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4; SI = 96,5 %.

### Beispiel 22

Es wurde verfahren wie in Beispiel 19, es wurden jedoch nur 16 Ndm<sup>3</sup> (1 bar) Wasserstoff verwendet. Statt 30 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung wurden 20 mmol Trimethylaluminium (als 20 Gew.-%ige Lösung in Toluol) in den Kessel gegeben, und die Polymerisationstemperatur betrug 55 °C, Polymerisationsdauer 3h. Es wurden 1,43 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 29,7 kg PP/g 5 Metallocengemisch x h, erhalten.  
 VZ = 184 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 130 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,2; SI = 97,1 %.

## Patentansprüche

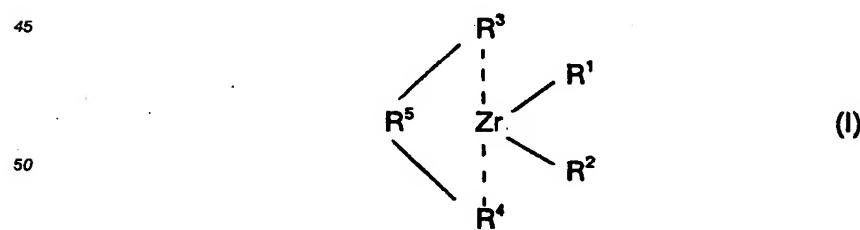
10 1. Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins mit einer Molmassenverteilung M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ≥ 3, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R<sup>a</sup>CH = CHR<sup>b</sup>, worin R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> mit den sie 15 verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II



für den linearen Typ und/oder der Formel III



40 für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR<sup>9</sup><sub>3</sub> besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente mindestens 2 Metallocene der Formel I

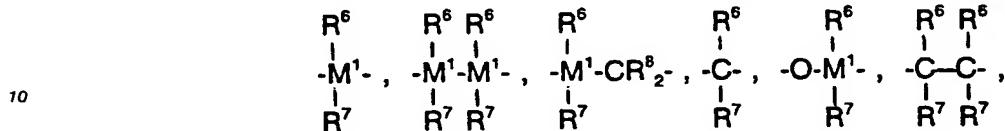


55 verwendet werden, die stereorigid sind und deren Molekülteil, der durch Zr und die Substituenten R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> gebildet wird, C<sub>s</sub>-Symmetrie oder leicht gestörte C<sub>s</sub>-Symmetrie aufweist, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-

C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom Zr eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

5 R<sup>5</sup>



15 = BR<sup>6</sup>, = AIR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup> ist, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M<sup>1</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Chlor bedeuten.

25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocene der Formel I (Arylalkylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, (Diarylmethylen)(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und/oder (Dialkylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid verwendet werden.

30 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocene der Formel I (Methyl(phenyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, (Diphenylmethylen)(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und/oder (Dimethylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid verwendet werden.

35 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen polymerisiert wird.

40

45

50

55



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 516 019 A3

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92108789.6

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>: C08F 4/642, C08F 10/00

⑭ Anmeldetag: 25.05.92

⑯ Priorität: 27.05.91 DE 4117260

⑰ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.12.92 Patentblatt 92/49

⑰ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

⑰ Erfinder: Winter, Andreas, Dr.  
Taunusblick 10  
W-6246 Glashütten 2(DE)

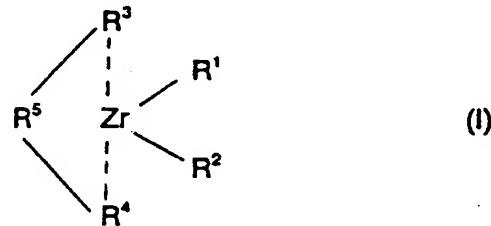
⑰ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 17.02.93 Patentblatt 93/07

⑰ Erfinder: Dolle, Volker, Dr.  
Hattersheimer Strasse 15  
W-6233 Kelkheim am Taunus(DE)

⑰ Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.  
Sulzbacher Strasse 63  
W-6237 Liederbach(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung.

⑰ Syndiotaktische Polyolefine mit einer Molmassenverteilung  $M_w/M_n \geq 3$ , die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, erhält man durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen der Formel  $RCH=CHR$ , bei der ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Aluminoxan und einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) verwendet wird, wobei die Übergangsmetallkomponente aus mindestens 2 Metallocenen der Formel



EP 0 516 019 A3

besteht, die stereorigid sind und deren Molekülteil,  
der durch Zr und die Substituenten R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> gebildet  
wird, C<sub>s</sub>-Symmetrie oder leicht gestörte C<sub>s</sub>-Symme-  
trie aufweist.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 8789

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 128 046 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * Seite 7; Ansprüche 1-10 * ---	1	C08F4/642 C08F10/00
A	EP-A-0 226 463 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) * Ansprüche 1-14 * ---	1	
D,A	EP-A-0 128 045 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * Ansprüche 1-10 * ---	1	
D,A	EP-A-0 310 734 (FINA TECHNOLOGY, INC.) * Ansprüche 1-26 * ---	1	
A	EP-A-0 387 690 (HOECHST) * das ganze Dokument * -----	2-4	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C08F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercherort <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>18 DEZEMBER 1992</b>	Prüfer <b>PERMENTIER W.A.</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 516 019 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **27.12.95** ⑯ Int. Cl. 6: **C08F 4/642, C08F 10/00**  
⑯ Anmeldenummer: **92108789.6**  
⑯ Anmeldetag: **25.05.92**

⑮ Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung

<p>⑯ Priorität: <b>27.05.91 DE 4117260</b> ⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: <b>02.12.92 Patentblatt 92/49</b> ⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: <b>27.12.95 Patentblatt 95/52</b> ⑯ Benannte Vertragsstaaten: <b>AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE</b> ⑯ Entgegenhaltungen: <b>EP-A- 0 128 045</b> <b>EP-A- 0 128 046</b> <b>EP-A- 0 226 463</b> <b>EP-A- 0 310 734</b> <b>EP-A- 0 387 690</b></p>	<p>⑯ Patentinhaber: <b>HOECHST AKTIENGESELL- SCHAFT</b> <b>D-65926 Frankfurt am Main (DE)</b> ⑯ Erfinder: <b>Winter, Andreas, Dr.</b> <b>Taunusblick 10</b> <b>W-6246 Glashütten 2 (DE)</b> Erfinder: <b>Dolle, Volker, Dr.</b> <b>Hattershelmer Strasse 15</b> <b>W-6233 Kelkheim am Taunus (DE)</b> Erfinder: <b>Späleck, Walter, Dr.</b> <b>Sulzbacher Strasse 63</b> <b>W-6237 Liederbach (DE)</b></p>
---	--

**EP 0 516 019 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Von Metallocenkatalysatoren in Verbindung mit Aluminoxanen als Cokatalysatoren ist bekannt, daß bei ihrem Einsatz Olefine zu Polyolefinen mit enger Molmassenverteilung, Mw/Mn von 2-3, polymerisiert werden können (J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed. 23 (1985) 2117, EP-A 302 424).

Solche eng verteilten Polyolefine eignen sich beispielsweise für Anwendungen im Präzisionsspritzguß, Spritzguß allgemein und für die Faserherstellung. Für zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise Tiefziehen, Extrudieren, Hohlkörperblasformen sowie für die Herstellung von Polyolefinschäumen und Folien werden breitere oder bimodale Molmassenverteilungen gefordert.

Für Polyethylen wurde vorgeschlagen, solche Produkte durch Verwendung von zwei oder mehr Metallocen-Katalysatoren in der Polymerisation zu realisieren (EP-A-128 045). Die beschriebenen Systeme sind achirale Katalysatoren und würden bei der Polymerisation von Propen ataktisches Polypropylen liefern. Ataktisches Polypropylen ist jedoch als Konstruktionswerkstoff ungeeignet.

Die Herstellung von Stereoblockpolypropylen mit Mw/Mn von 13-15 ist aus DE-OS 36 40 924 bekannt.

Die dort beschriebenen Katalysatorsysteme sind ebenfalls nicht geeignet, Polyolefine hoher Taktizität zu bilden. Ferner sind die bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen realisierbaren Molmassen zu niedrig.

In der EP-A 310 734 werden Polymerisationssysteme bestehend aus einer Mischung eines Hafnocens und eines Zirkonocens, die beide chiral und stereorigid sind, zur Herstellung von hochisotaktischem Polypropylen vorgeschlagen. Die erhaltenen Produkte haben breite bis bimodale Verteilungen mit Mw/Mn zwischen 3,7 und 10,3.

Unter Verwendung nur eines Hafnocenkatalysators wird bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur gemäß EP-A 355 439 breitverteiltes isotaktisches Polypropylen erhalten.

Syndiotaktisches Polypropylen mit breiter oder bimodaler Verteilung (Mw/Mn > 6,4) wird in der EP-A 387 691 unter Verwendung eines Hafnocenkatalysators hergestellt.

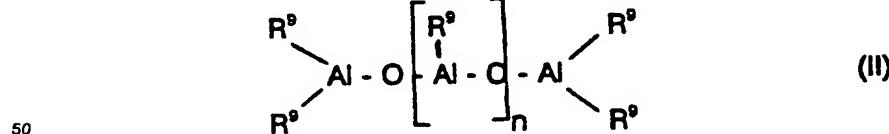
Nachteile dieser Verfahren sind die für industrielle Anwendungen zu hohen Kosten für Hafniumkatalysatoren in Verbindung mit ihrer niedrigen Polymerisationsaktivität, die zusätzlich noch eine umfassende kostenintensive Reinigung des hergestellten Polymeren von Katalysatorresten erforderlich macht.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Katalysatorsystem und ein Verfahren zu finden, mittels dessen syndiotaktische Polyolefine mit breiter bis bimodaler Verteilung hergestellt werden können, welche sich für industrielle Anwendungen eignen.

Gelöst wird die Aufgabe durch Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus mindestens zwei speziellen Zirkonocenen, die stereorigid und prochiral, nicht jedoch zwingend chiral sind, und die  $C_s$ -Symmetrie oder nur leicht gestörte  $C_s$ -Symmetrie aufweisen, und einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins mit einer Molmassenverteilung  $Mw/Mn \geq 3$ , die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel  $R^aCH = CHR^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II

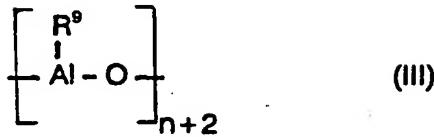
45



55

für den linearen Typ und/oder der Formel III

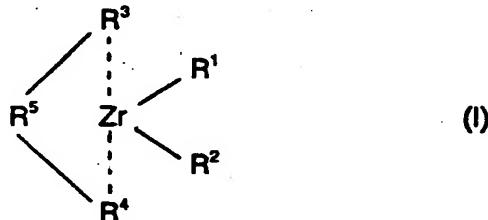
5



10 für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste  $R^9$  gleich oder verschieden sein können und eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung  $AlR^9_3$  besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente mindestens 2 Metallocene der Formel I

15

20

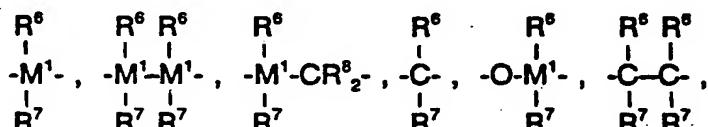


25

verwendet werden, die stereorigid sind und deren Molekülteil, der durch Zr und die Substituenten  $R^1$ - $R^4$  gebildet wird,  $C_s$ -Symmetrie oder leicht gestörte  $C_s$ -Symmetrie aufweist, wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,  $R^3$  und  $R^4$  verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatomb Zr eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,  $R^5$

35

40



=  $BR^6$ , =  $AlR^6$ , =  $-Ge-$ , =  $-Sn-$ , =  $-O-$ , =  $-S-$ , =  $SO_2$ , =  $NR^6$ , =  $CO$ , =  $PR^6$  oder =  $P(O)R^6$  ist, wobei  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^6$  und  $R^7$  oder  $R^6$  und  $R^8$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und  $M^1$  Silizium, Germanium oder Zinn ist.

45 Dabei steht Alkyl für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und Halogen bevorzugt für Fluor oder Chlor, insbesondere für Chlor.

Der Begriff  $C_s$ -Symmetrie bedeutet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, daß die Metallocene I in dem Molekülteil Zr,  $R^1$ - $R^4$  senkrecht zur Ebene, die von Zr,  $R^1$  und  $R^2$  aufgespannt wird, eine Spiegelebene besitzen. Die Winkelhalbierende von  $\frac{1}{2} R^1-Zr-R^2$  verläuft in dieser Spiegelebene.

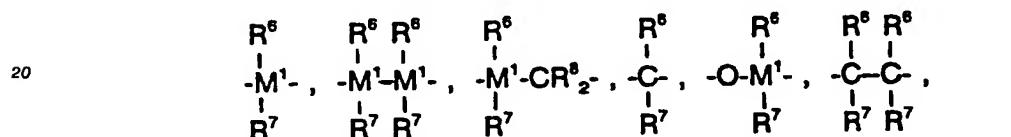
50 Im Fall der leicht gestörten  $C_s$ -Symmetrie kann  $R^1$  ungleich  $R^2$  sein, oder die Reste  $R^3$  und/oder  $R^4$  sind substituiert (wie z.B. Methylcyclopentadienyl).

55 Bevorzugt sind Metallocene, deren  $C_s$ -Symmetrie nicht gestört ist.

Dabei ist zu beachten, daß der Begriff  $C_s$ -Symmetrie und dessen Bedeutungsumfang durch eine formale (idealisierte) Betrachtung des Metallocenmoleküls I bestimmt sind. Das bedeutet, daß Verschiebun-

gen im genannten Molekülteil, z.B. hervorgerufen durch die Brücke  $R^6$ , die sich bei einer vollständigen Strukturaufklärung (Röntgenstrukturanalyse) ergeben würden und bei strenger Betrachtung nicht als  $C_5$ -symmetrisch bezeichnet werden könnten, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung unberücksichtigt bleiben.

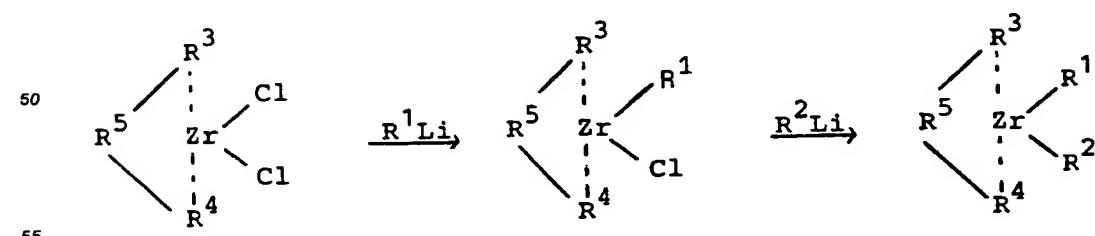
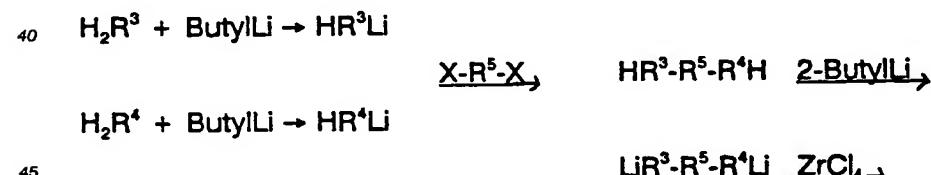
5 Für die Formel I gilt ferner:  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor,  
 10 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom Zr eine Sandwichstruktur bilden kann.  
 15 Bevorzugt sind R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Fluorenyl und Cyclopentadienyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R<sup>6</sup> tragen können. R<sup>5</sup> ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verknüpft und bedeutet



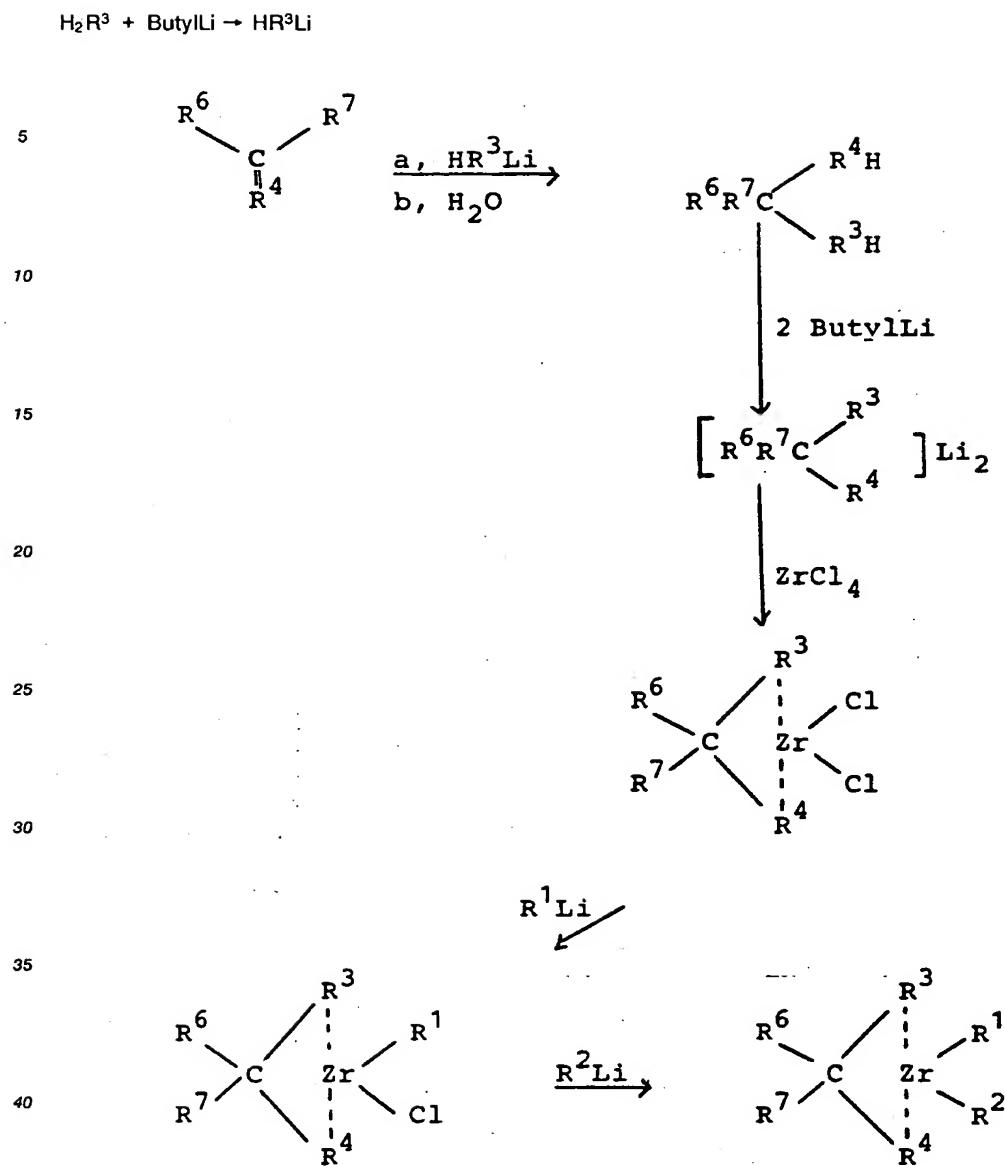
25 = BR<sup>6</sup>, = AIR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup> ist, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

$M^1$  ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.

35  $R^5$  ist vorzugsweise =  $CR^6R^7$ , =  $SiR^6R^7$ , =  $GeR^6R^7$ , -O-, -S-, =  $SO$ , =  $PR^6$  oder =  $P(O)R^6$ . Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:



(X = Cl, Br, J, O-Tosyl)  
oder



45 (vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und EP-A 320 762).

Die Auswahl der Metallocene für die Polymerisation von Olefinen zu breit- oder mehrmodal verteilem Polyolefin kann durch jeweils eine Testpolymerisation pro Metallocen erfolgen (vgl. Ausführungsbeispiele). Dabei wird das Olefin zum Polyolefin polymerisiert und dessen mittleres Molekulargewicht  $M_w$  sowie dessen Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Je nach gewünschter Molmassenverteilung werden dann die Metallocene kombiniert. Unter Einbezug der Polymerisationsaktivitäten ist man z.B. mittels Computersimulation der kombinierten Gelpermeationskurven ohne weiteres in der Lage, über die Art der Metallocene und über das Mengenverhältnis der Metallocene untereinander jede gewünschte Molmassenverteilung zu erzielen.

Die Zahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Metallocene I beträgt bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2. Es kann jedoch auch eine große Anzahl (wie z.B. 4 oder 5) eingesetzt werden.

Unter Einbeziehung der Polymerisationsaktivitäten und Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler oder in Gegenwart von Comonomeren, kann das Rechensimulationsmodell noch weiter verfeinert und die Anwendbarkeit des erfundungsgemäß-

Ben Verfahrens noch verbessert werden.

Bevorzugt eingesetzte Metallocene sind (Arylalkyliden)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, (Diarylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und (Dialkylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

5 Besonders bevorzugt sind dabei (Methyl(phenyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid sowie (Diphenylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und (Dimethylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

Als Cokatalysator wird ein Aluminoxan der Formeln II und/oder III verwendet, wobei n eine ganze Zahl von 0 - 50, bevorzugt 10 - 35, bedeutet.

10 Bevorzugt sind die Reste R<sup>a</sup> gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R<sup>a</sup> unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R<sup>a</sup>) enthalten sind.

15 Statt des Aluminoxans kann auch eine Mischung bestehend aus Aluminoxan und AlR<sup>a</sup> verwendet werden. Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R<sup>a</sup> werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR<sub>3</sub> + AlR'<sub>3</sub>) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

20 Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

25 Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt. Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

30 Es ist möglich, die Metallocene vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion jeweils getrennt oder zusammen als Mischung mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

35 Die Voraktivierung der Metallocene wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt werden dabei die Metallocene als Feststoff in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoff verwendet.

40 Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Die Metallocene können in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie jedoch in einer Menge von 10<sup>-4</sup> - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C.

45 Die Metallocene können auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

50 Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagеле, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

55 Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel R<sub>x</sub>NH<sub>4-x</sub>BR'<sub>4</sub> oder der Formel R<sub>3</sub>PHBR'<sub>4</sub> als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x = 1, 2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt der Metallocene mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

60 Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe<sub>3</sub> oder AlEt<sub>3</sub> vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

65 Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel R<sup>a</sup>-CH=CH-R<sup>b</sup>. In dieser Formel sind R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-

Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in 5 dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei werden normalerweise die Metallocene in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan oder die Mischung Aluminoxan/AlR<sup>3</sup> wird normalerweise in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro 10 dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Decan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

15 Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfaktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfundungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

20 Das erfundungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80 °C mit hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit breiter, bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung, hoher Molmasse, hoher Syndiotaktizität und guter Kornmorphologie erzeugen.

25 Die erfundungsgemäßen Polymere eignen sich besonders gut zur Herstellung von Folien, insbesondere transparenter Folien, für Tiefziehanwendungen, Polyolefinschäume, Extrusionsanwendungen sowie für die Herstellung transparenter Hohlkörper und für das Hohlkörperblasformen allgemein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

30 VZ = Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g

$M_w$  = Molmassengewichtsmittel in g/mol

$M_n$  = Molmassenzahlenmittel in g/mol

35  $M_w/M_n$  = Molmassendispersität

(= Molmassenverteilung)

ermittelt durch  
Gelpermeations-  
chromatographie

40 SI = Syndiotaktischer Index (SI = rr + 1/2 mr) ermittelt durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie  
 $n_{syn}$  = syndiotaktische Blocklänge  
 MFI (230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; in dg/min

45 A. Herstellung von geeigneten Metallocenen

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen der Metallocensynthese wurden unter Schutzgas unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt.

50

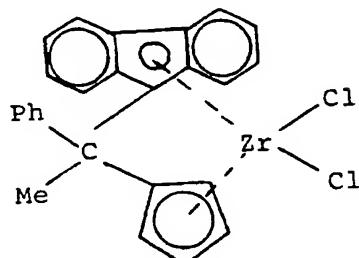
55

## Beispiel 1

(Phenyl(methyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid

5

10



15

Eine Lösung von 11,4 g (67,8 mmol) 6-Methyl-6-phenyl-fulven in 40 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 67,8 mmol Lithiumfluoren in 50 cm<sup>3</sup> THF versetzt. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur wurden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt. Die dabei ausgefallene Substanz wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 19,1 g (84,2 %) 2,2-Cyclopentadienyl(9-fluorenyl)-ethylbenzol (korrekte Elementaranalysen; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum).

10,0 g (29,9 mmol) der Verbindung wurden in 60 cm<sup>3</sup> THF gelöst und bei 0 °C mit 26 cm<sup>3</sup> (65 mmol) 20 n-Butyllithium versetzt. Nach 15 min Röhren wurde das Lösemittel im einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium versetzt. Nach 15 min Röhren wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende dunkelrote Rückstand wurde mehrmals mit Hexan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Es wurden 15,6 g des roten Dilithiosalzes als THF-Addukt erhalten; es enthielt ca. 30 % THF.

30 Eine Suspension von 3,48 g (14,9 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 70 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei -78 °C mit 14,9 mmol des Dilithiosalzes versetzt. Nach dem langsam Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und über eine G4-Fritte filtriert; der Rückstand wurde mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Das rote Filtrat wurde vollständig eingeengt und der orangefarbene Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Man erhielt 1,8 g (25 %) Methylphenylmethylen(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkondichlorid als rosafarbenes Kristallpulver. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,1 - 8,25 (m, Flu-H, Ph-H), 6,90 (m, Ph-H), 6,10-6,50 (m, Ph-H, Cp-H), 5,90, 5,75 (2 x m, Cp-H), 2,55 (s, CH<sub>3</sub>).

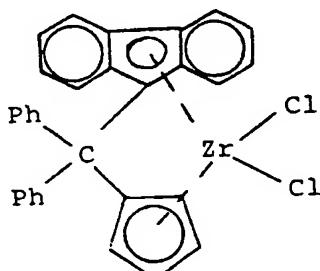
35

## Beispiel 2

Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid

40

45



50

Eine Lösung von 5,10 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm<sup>3</sup> (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 min wurde die orangefarbene Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und über Nacht gerührt. Zur dunkelroten Lösung wurden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, und die Lösung wurde ausgeethert. Die über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Etherphase wurde eingeengt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 5,1 g (42 %) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)diphenylmethan als beiges Pulver.

5 2,0 g (5,0 mmol) der Verbindung wurden in 20 cm<sup>3</sup> THF gelöst und bei 0 °C mit 6,4 cm<sup>3</sup> (10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das rote Pulver bei -78 °C zu einer Suspension von 1,16 g (6,00 mmol) ZrCl<sub>4</sub> gegeben. Nach dem langsam Aufwärmen wurde der Ansatz noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert. Der rosarote Rückstand wurde mit 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 120 cm<sup>3</sup> Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 0,55 g des Zirkon-Komplexes in Form eines rosaroten Kristallpulvers.

10 Das orangerote Filtrat des Reaktionsansatzes wurde eingeeckt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierten weitere 0,45 g des Komplexes. Gesamtausbeute 1,0 g (36 %). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M<sup>+</sup> = 556. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,90-8,25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6,40 (m, 2, Ph-H), 6,37 (t, 2, Cp-H), 5,80 (t, 2, Cp-H).

15 Das Metallocen Dimethylmethylene(fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid wurde in Anlehnung an die Literaturstelle J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 6255 hergestellt.

Um gezielt eine gewünschte Molmassenverteilung M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (Breite der Molmassenverteilung, monomodal, bimodal oder multimodal) herzustellen, muß das Polymerisationsverhalten der in der Kombination dazu einzusetzenden Metallocene bekannt sein. Dazu wird von jedem der infrage kommenden Metallocene mindestens eine Testpolymerisation durchgeführt.

20 Die nachfolgenden Beispiele zeigen anhand von drei geeigneten Metallocenen das Vorgehen und die Möglichkeiten der Metallocenkombinationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen breiten oder mehrmodalen Molmassenverteilung.

#### Testpolymerisationen

25

#### Beispiel 3

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylalumininoxans n = 20) zugegeben und der Ansatz wurde 15 Minuten bei 30 °C gerührt. Parallel dazu wurden 11,9 mg (0,023 mmol) Diphenylmethylene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 15 min wurde die Lösung in den Reaktor gegeben und die Polymerisationstemperatur auf 60 °C gebracht. Nach einer Polymerisationsdauer von 1 h wurde die Polymerisation beendet. Es wurden 0,95 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 79,8 kg Polypropylen/g Metallocen x h, erhalten.

35 VZ = 459 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 547 000, M<sub>n</sub> = 188 000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,9; SI = 96,5 %; n<sub>syn</sub> = 38,4; MFI 230/5 = < 0,1 dg/min.

#### Beispiel 4

40

Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, eingesetzt wurden jedoch 13,5 mg (0,027 mmol) Phenyl(methyl)-methylene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

Erhalten wurden 0,94 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 69,5 kg Polypropylen/g Metallocen x h.

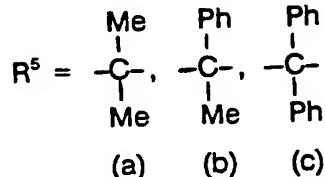
45 VZ = 364 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 490 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,6; SI = 97,0 %; n<sub>syn</sub> = 40,2; MFI (230/5) = 0,25 dg/min.

#### Beispiel 5

50 Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, eingesetzt wurden jedoch 13,9 mg (0,032 mmol) Dimethylmethylene(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid. Nach 2,5 h Polymerisation wurden 2,56 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 73,7 kg Polypropylen/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 125 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 95250 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1; SI = 94,6 %; MFI (230/5) = 55 dg/min.

55

Die Beispiele 3 bis 5 zeigen, daß beispielsweise durch Variation des Restes  $R^5$  in Formel 1



10 Polymere mit niedriger (a), mittlerer (b) und hoher (c) Molmasse hergestellt werden können. Andere  
 15 Modifikationen der Metallocenligandsphäre der Verbindungen der Formel I führen zu vergleichbaren  
 Abstufungen. Die erfindungsgemäßen Kombinationen solcher Metallocene führen zu Produkten mit den  
 erfindungsgemäßen breiten und mehrmodalen Molmassenverteilungen und werden in den folgenden Bei-  
 spielen näher erläutert.

## Herstellung von Polymeren mit breiter und/oder bimodaler Molekülmassenverteilung

### Beispiel 6

20 Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, als Metallocenkomponente wurde jedoch eine Mischung aus 11,9 mg (0,023 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 12,9 mg (0,030 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> der toluolischen Methylaluminox-  
anlösung aufgelöst.

25 Erhalten wurden 2,05 kg Polypropylen entsprechend einer Metallocengemischaktivität von 0,21. Das Metallocengemisch x h.  
 $V_2 = 291 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w = 215\,500 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 5,0$  bimodal; SI = 96,1 %.

### Beispiel 7

30 Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 11,9 mg (0,023 mmol) und 6,5 mg (0,015 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,35 kg Polypropylen entsprechend 73,0 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 353 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 285 500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,4 bimodal; SI = 96,8 %.

### Beispiel 8

Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 6,0 mg (0,011 mmol) und 12,9 mg (0,030 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,35 kg Polypropylen entsprechend 71,4 kg PP/g Metallocengemisch x h.

40 VZ = 226 cm<sup>3</sup>/g;  
 $M_w = 168\ 500$  g/mol,  $M_w/M_n = 4,7$ , bimodal; SI = 96,0 %.

### Beispiel 9

45 Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 20,0 mg (0,036 mmol) und 4,4 mg (0,010 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,87 kg Polypropylen, entsprechend 76,6 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 423 cm<sup>3</sup>/g;  
 $M_w = 327\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 5,9$ , SI = 96,6 %.

## 50 Beispiel 10

Beispiel 6 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch 4,0 mg (0,007 mmol) und 16,3 mg (0,038 mmol) der Metallocene. Erhalten wurden 1,45 kg Polypropylen, entsprechend 71,4 kg PP/g Metallocengemisch x h. VZ = 167 cm<sup>3</sup>/g;  
 55  $M_w = 110\,000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 4,0$ ; SI = 95,9 %.

## Beispiel 11

Ein trockener 150-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20 °C mit 80 dm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnites mit dem Siedebereich 100-120 °C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 320 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 500 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1180 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 40 °C aufgeheizt. Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 0,1 Vol.-% eingestellt und später dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit gehalten (on-line Gaschromatographie).

19,1 mg (0,039 mmol) Phenyl(Methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 21,5 mg (0,039 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkondichlorid wurden gemischt und der Feststoff in 96 ml toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 150 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Durch Kühlung wurde das Polymerisationssystem 5 h bei 40 °C gehalten.

15 Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 2 bar CO<sub>2</sub>-Gas gestoppt und das gebildete Polymer auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt.

Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 h bei 80 °C/200 mbar.

Es wurden 15,3 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität des Metallocengemisches von 75,2 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

20 VZ = 523 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 368 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,2 bimodal; SI = 97,4 %.

## Beispiel 12

Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betragen jedoch 19,1 mg (0,039 mmol) und 25 11,0 mg (0,020 mmol), die Polymerisationstemperatur betrug 37 °C. Es wurden 9,7 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 64,5 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

VZ = 428 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 326 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4; SI = 97,2 %.

## Beispiel 13

30 Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betragen jedoch 6,0 mg (0,012 mmol) und 12,4 mg (0,022 mmol) und die Polymerisationszeit war 7,5 h. Es wurden 9,5 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 68,8 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

VZ = 618 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 457 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4 bimodal; SI = 97,0 %.

## Beispiel 14

Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betragen jedoch 20,0 mg (0,040 mmol) und 4,8 mg (0,009 mmol). Die Polymerisationstemperatur betrug 35 °C. Es wurden 8,85 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 71,4 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

40 VZ = 321 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 223 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,1; SI = 96,5 %.

## Beispiel 15

45 Beispiel 11 wurde wiederholt, die Metalloceneinwaagen betragen jedoch 7,9 mg (0,016 mmol) und 44,3 mg (0,080 mmol). Es wurde kein Wasserstoff verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 44 °C. Es wurden 16,7 kg Polymerpulver, entsprechend einer Aktivität von 63,9 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.

VZ = 766 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 537 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4; SI = 97,0 %.

## Beispiel 16

Ein trockener 24-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 35 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 18) beschickt. Der Inhalt wurde bei 30 °C 30 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 6,0 mg (0,011 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, 5,0 mg (0,010 mmol) Phenyl(methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und 6,0 mg (0,014 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid als Feststoffgemisch in 13,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminox-

## EP 0 516 019 B1

anlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 30 Minuten wurde die violettrote Lösung in den Reaktor gegeben, das Polymerisationssystem durch Wärmezufuhr in 5 Minuten auf 60 °C gebracht und 2 h bei dieser Temperatur gehalten.

Gestoppt wurde die Polymerisation durch die Zugabe von 1 Mol CO<sub>2</sub>-Gas.

5 Es wurden 2,3 kg Polymerprodukt erhalten. Die Aktivität betrug somit 67,6 kg PP/g Metallocengemisch x h.  
VZ = 272 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 212 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,6; SI = 96,8 %.

### Beispiel 17

10 Beispiel 16 wurde wiederholt, neben Propylen und Methylalumininoxanlösung wurden zusätzlich jedoch noch 10 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff und 100 g Ethylen in den Reaktor eindosiert. Die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C. Unter diesen Polymerisationsbedingungen wurde 2,10 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 61,8 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.  
VZ = 330 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 205 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,9; 4,3 % Ethylengehalt, SI = 96,0 %.

15 Beispiel 18

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 30 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxans war n = 20) beschickt. Der Inhalt wurde bei 30 °C 10 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 8,3 mg (0,015 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> und 7,4 mg (0,015 mmol) Phenyl(methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und nach 10 Minuten in den Reaktor eindosiert. Die Polymerisationstemperatur wurde 6,5 h bei 45 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen von überschüssigem Propylen. Es wurden 1,95 kg Polymerprodukt erhalten, die Polymerisationsaktivität betrug somit 19,1 kg PP/g Metallocengemisch x h.  
VZ = 556 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 427 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,9; SI = 97,6 %.

### Beispiel 19

30 Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 24 Ndm<sup>3</sup> (entsprechend 1,5 bar) Wasserstoff, 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 30 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxans war n = 20) beschickt. Der Inhalt wurde bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 8,0 mg (0,014 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 8,0 mg (0,016 mmol) Phenyl(methyl)methylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 7,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (10 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor eindosiert. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 60 °C eingestellt und 1 h durch Kühlung gehalten.  
Es wurden 1,30 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 81,3 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.  
VZ = 169 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 116 800 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0; SI = 96,8 %.

### Beispiel 20

45 Es wurde verfahren wie in Beispiel 19, verwendet wurden jedoch 40 Ndm<sup>3</sup> (2,5 bar) Wasserstoff und das Metallocengemisch bestand aus 8,0 mg (0,014 mmol) Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und 9,0 mg (0,021 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid. Die Polymerisationstemperatur war 70 °C. Es wurden 3,23 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 190,5 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.  
VZ = 105 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 68 600 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0; SI = 96,0 %.

### Beispiel 21

55 Es wurde verfahren wie in Beispiel 20, es wurden jedoch nur 16 Ndm<sup>3</sup> (1 bar) Wasserstoff verwendet, und die Polymerisationstemperatur betrug 65 °C.  
Es wurden 2,54 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 149,4 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.  
VZ = 182 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 128 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,4; SI = 96,5 %.

## Beispiel 22

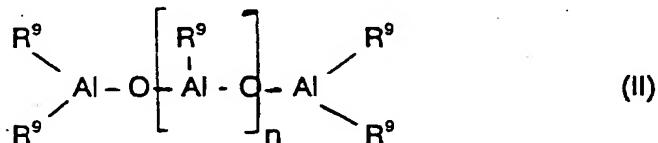
Es wurde verfahren wie in Beispiel 19, es wurden jedoch nur 16 Ndm<sup>3</sup> (1 bar) Wasserstoff verwendet. Statt 30 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung wurden 20 mmol Trimethylaluminium (als 20 Gew.-%ige Lösung in Toluol) in den Kessel gegeben, und die Polymerisationstemperatur betrug 55 °C, Polymerisationsdauer 3h. Es wurden 1,43 kg Polymerprodukt, entsprechend einer Aktivität von 29,7 kg PP/g Metallocengemisch x h, erhalten.  
 VZ = 184 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 130 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,2; SI = 97,1 %.

## 10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins mit einer Molmassenverteilung M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ≥ 3, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R<sup>a</sup>CH = CHR<sup>b</sup>, worin R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II

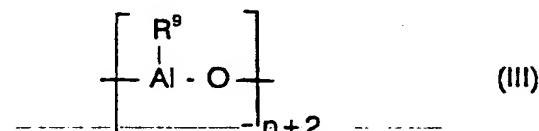
20

25



für den linearen Typ und/oder der Formel III

30

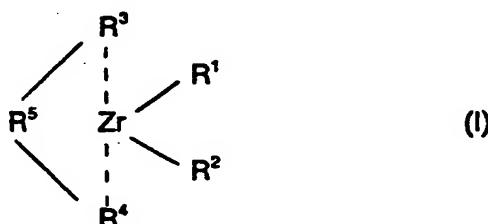


40

für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR<sup>9</sup><sub>3</sub> besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallkomponente mindestens 2 Metallocene der Formel I

45

50



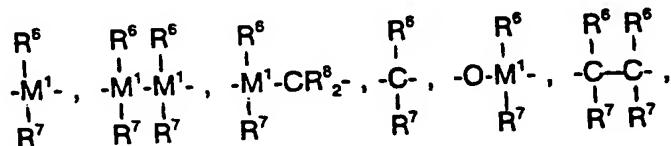
55

verwendet werden, die stereorigid sind und deren Molekülteil, der durch Zr und die Substituenten R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> gebildet wird, C<sub>5</sub>-Symmetrie oder leicht gestörte C<sub>5</sub>-Symmetrie aufweist, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-

C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe bedeuten,  
 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem  
 Zentralatom Zr eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

5 R<sup>5</sup>

10



15

= BR<sup>6</sup>, = AlR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup> ist, wobei  
 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
 Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine  
 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalken-  
 ylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> jeweils mit den  
 sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M<sup>1</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

20

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>  
 Chlor bedeuten.

25

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocene der Formel I  
 (Diarylmethylen)(9-fluorenyl)-(Arylalkylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid,  
 (Dialkylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und/oder (Dialkylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid verwendet werden.

30

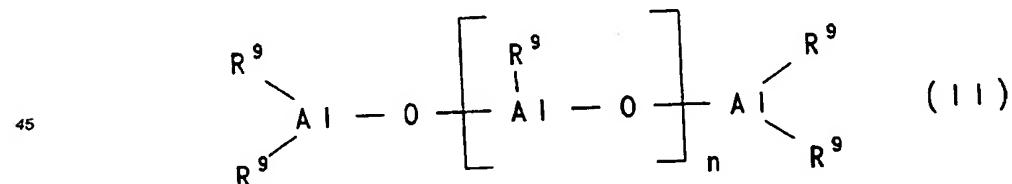
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als  
 Metallocene der Formel I  
 (Methyl(phenyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, (Diphenylmethylen)(9-fluorenyl)-  
 (cyclopentadienyl)zirkondichlorid und/oder (Dimethylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-  
 zirkondichlorid verwendet werden.

35

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen  
 polymerisiert wird.

6. Katalysator, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der  
 Formel II

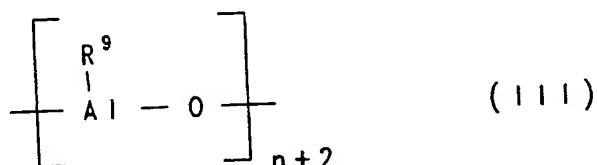
40



50

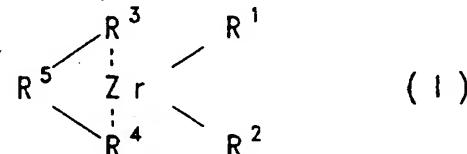
für den linearen Typ und/oder der Formel III

55



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR<sup>9</sup><sub>3</sub> besteht, oder anstelle oder neben einem Aluminoxan eine salzartige Verbindung der Formel R<sub>x</sub>NH<sub>4-x</sub>BR'<sub>4</sub> oder der Formel R<sub>3</sub>PHBR'<sub>4</sub> enthält worin x = 1, 2 oder 3 ist, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden sind, und R' = Aryl bedeutet, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomponente mindestens 2 Metallocene der Formel I

10



15

enthält, die stereorigid sind und deren Molekülteil, der durch Zr und die Substituenten R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> gebildet wird, C<sub>5</sub>-Symmetrie oder leicht gestörte C<sub>5</sub>-Symmetrie aufweist, wobei

20

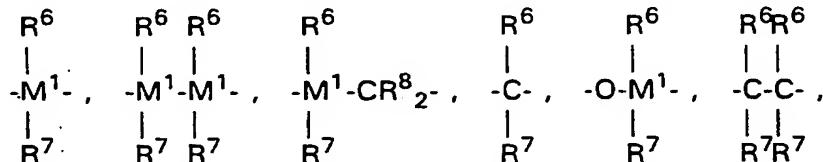
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,

25

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom Zr eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R<sup>5</sup>

30



35

= BR<sup>6</sup>, = AIR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup> ist, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M<sup>1</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

40

7. Katalysator gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Chlor bedeuten.

45

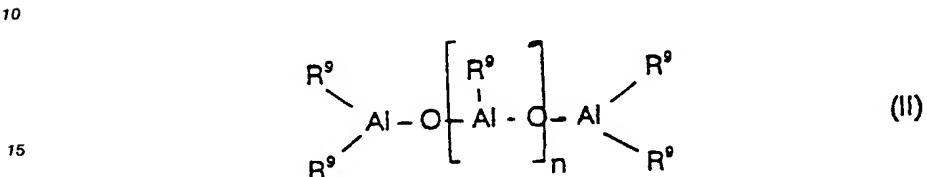
8. Katalysator gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocene der Formel I (Arylalkyliden)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, (Diarylalkenyl)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und/oder (Dialkylalkenyl)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid enthalten sind.

50

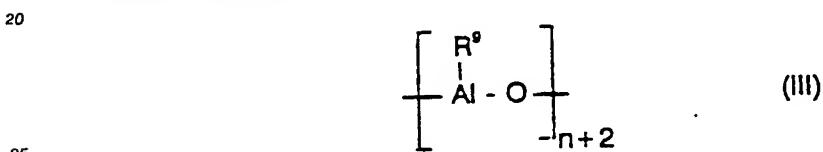
9. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocene der Formel I (Methyl(phenyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, (Diphenylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid und/oder (Dimethylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid enthalten sind.

## Claims

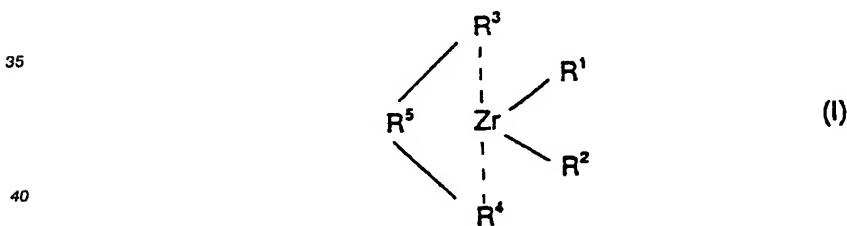
5 1. A process for the preparation of a syndiotactic polyolefin which has a molecular weight distribution  $M_w/M_n$  of  $\geq 3$  and which may be monomodal, bimodal or multimodal, by polymerization or copolymerization of an olefin of the formula  $R^aCH=CHR^b$  in which  $R^a$  and  $R^b$  are identical or different and are hydrogen atoms or alkyl radicals having 1 to 14 carbon atoms, or  $R^a$  and  $R^b$ , together with the atoms connecting them, can form a ring, at a temperature of from -60 to 200 °C, at a pressure of from 0.5 to 100 bar, in solution, in suspension or in the gas phase, in the presence of a catalyst consisting of a transition-metal component (metallocene) and an aluminoxane of the formula II



for the linear type and/or of the formula III



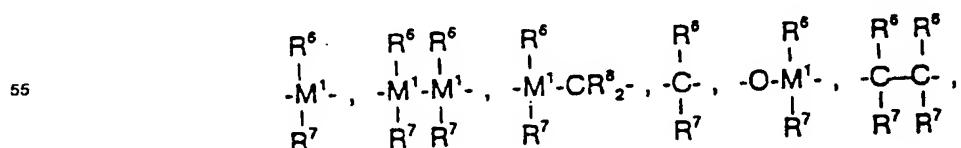
30 for the cyclic type, where, in the formulae II and III, the-radicals  $R^9$  may be identical or different and are  $C_1$ - $C_6$ -alkyl groups,  $C_1$ - $C_6$ -fluoroalkyl groups,  $C_6$ - $C_{18}$ -aryl groups,  $C_6$ - $C_{18}$ -fluoroaryl groups or hydrogen, and  $n$  is an integer from 0 to 50, or, instead of the aluminoxane, a mixture of an aluminoxane of the formula II and/or of the formula III with a compound  $AlR^9_3$ , which comprises using, as the transition-metal component, at least 2 metallocenes of the formula I



45 which are stereorigid and whose moiety formed by Zr and the substituents R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> has C<sub>3</sub> symmetry or slightly distorted C<sub>3</sub> symmetry, and in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are hydrogen atoms, halogen atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl groups, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy groups, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl groups, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl groups, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl groups or C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl groups.

$R^3$  and  $R^4$  are different and are monocyclic or polycyclic hydrocarbon radicals which can form a sandwich structure together with the central atom Zr,

50 sandw  
B5 is



$=\text{BR}^6$ ,  $=\text{AIR}^6$ ,  $-\text{Ge}-$ ,  $-\text{Sn}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $=\text{SO}_2$ ,  $=\text{NR}^6$ ,  $=\text{CO}$ ,  $=\text{PR}^6$  or  $=\text{P}(\text{O})\text{R}^6$ , where  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  and  $\text{R}^8$  are identical or different and are hydrogen atoms, halogen atoms,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkyl groups,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -fluoroalkyl groups,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -fluoroaryl groups,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -aryl groups,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkoxy groups,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkenyl groups,  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -arylalkyl groups,  $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -arylalkenyl groups or  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -alkylaryl groups, or  $\text{R}^6$  and  $\text{R}^7$  or  $\text{R}^6$  and  $\text{R}^8$ , together with the atoms connecting them, in each case form a ring, and  $\text{M}^1$  is silicon, germanium or tin.

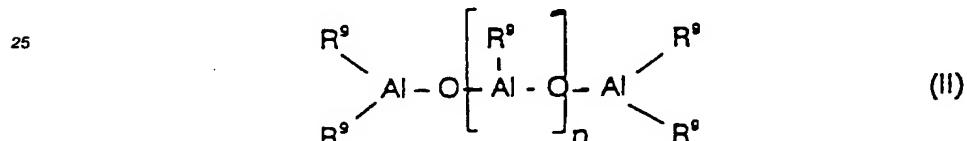
2. The process as claimed in claim 1, wherein, in the formula I, the substituents R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are chlorine.

10 3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the metallocenes of the formula I are (arylalkylidene)-(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, (diarylmethylene)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirconium dichloride and/or (dialkylmethylene) (9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride.

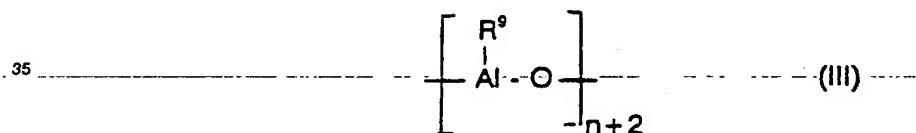
15 4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the metallocenes of the formula I are (methyl(phenyl)methylene) (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl)zirconium dichloride, (diphenylmethylene) (9-fluorenyl) (cyclopentadienyl)zirconium dichloride and/or (dimethylmethylene) (9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirconium dichloride.

20 5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein propylene is polymerized.

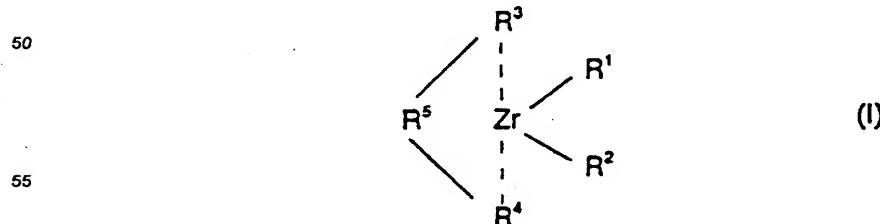
6. A catalyst consisting of a transition-metal component (metallocene) and an aluminoxane of the formula II



for the linear type and/or of the formula III



40 for the cyclic type, where, in the formulae II and III, the radicals  $R^9$  may be identical or different and are  $C_1$ - $C_6$ -alkyl groups,  $C_1$ - $C_6$ -fluoroalkyl groups,  $C_6$ - $C_{18}$ -aryl groups,  $C_6$ - $C_{18}$ -fluoroaryl groups or hydrogen, and  $n$  is an integer from 0 to 50, or, instead of the aluminoxane, comprises a mixture of an aluminoxane of the formula II and/or of the formula III with a compound  $AlR^9_3$ , or, instead of or in addition to an aluminoxane, a salt-like compound of the formula  $R_xNH_{4-x}BR^4$  or of the formula  $R_3PHBR^4$ , where  $x = 1, 2$  or  $3$ ,  $R$  = alkyl or aryl and are identical or different, and  $R'$  = aryl which may also be fluorinated or partially fluorinated, wherein the transition-metal component contains at least 2 metallocenes of the formula I

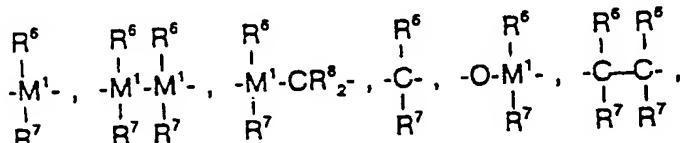


which are stereorigid and whose moiety formed by Zr and the - substituents R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> has C<sub>S</sub> symmetry or slightly distorted C<sub>S</sub> symmetry, and in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are hydrogen atoms, halogen atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl groups, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy groups, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl groups, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl groups, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl groups or C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl groups,

5 R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are different and are monocyclic or polycyclic hydrocarbon radicals which can form a sandwich structure together with the central atom Zr,

R<sup>5</sup> is

10



15

=BR<sup>6</sup>, =AIR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>6</sup>, =CO, =PR<sup>6</sup> or =P(O)R<sup>6</sup>, where R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are identical or different and are hydrogen atoms, halogen atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl groups, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroalkyl groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroaryl groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl groups, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy groups, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl groups, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl groups, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl groups or C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl groups, or R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> or R<sup>6</sup> and R<sup>8</sup>, together with the atoms connecting them, in each case form a ring, and M<sup>1</sup> is silicon, germanium or tin.

20

7. A catalyst as claimed in claim 6, wherein, in the formula I, the substituents R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are chlorine.

25

8. A catalyst as claimed in claim 6 or 7, wherein the metallocenes of the formula I are (arylalkylidene)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, (diarylmethylene)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride and/or (dialkylmethylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride.

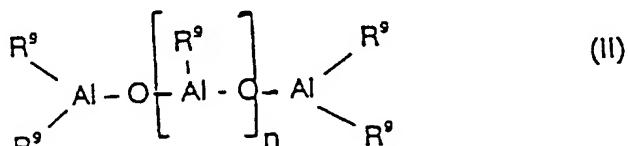
30

9. A catalyst as claimed in one or more of claims 6 to 8, wherein the metallocenes of the formula I are (methyl(phenyl)methylene)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, (diphenylmethylene)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride and/or (dimethylmethylene)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconium dichloride.

### 35 Revendications

1. Procédé pour préparer une polyoléfine syndiotactique ayant une répartition de poids moléculaire Mw/Mn ≥ 3, qui peut être monomodale, bimodale ou multimodale, par polymérisation ou copolymérisation d'une oléfine de formule R<sup>a</sup>CH = CHR<sup>b</sup>, où R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 14 atomes de C, ou R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup> peuvent former un cycle avec les atomes qui les relient, à une température de -60 à 200 °C, à une pression de 0,5 à 100 bars, en solution, en suspension ou en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur qui est constitué d'un composant métal de transition (metallocène) et d'un aluminoxane de formule II

45

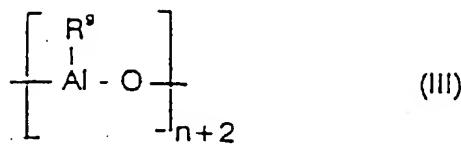


50

pour le type linéaire et/ou de formule III

55

5

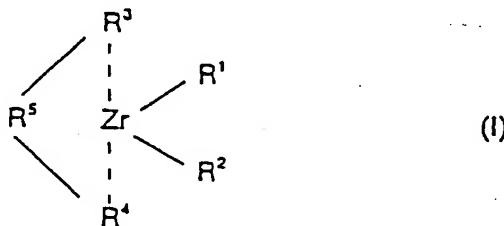


10

pour le type cyclique, où dans les formules II et III les radicaux  $R^9$  peuvent être identiques ou différents et représentent un groupe  $C_1$ - $C_6$ -alkyle, un groupe  $C_1$ - $C_6$ -fluoroalkyle, un groupe  $C_6$ - $C_{18}$ -aryle, un groupe  $C_6$ - $C_{18}$ -fluoroaryle ou l'hydrogène, et  $n$  est un nombre entier de 0 à 50, ou qui est constitué, au lieu de l'aluminoxane, par un mélange d'un aluminoxane de formule II et/ou de formule III avec un composé  $AlR^9_3$ , le procédé étant caractérisé en ce que, comme composant métal de transition, on utilise au moins 2 métallocènes de formule I

15

20



25

qui sont stéréorigides et dont la partie de la molécule qui est formée par Zr et par les substituants  $R^1$ - $R^4$  présente une symétrie  $C_S$  ou une symétrie  $C_S$  légèrement perturbée,

$R^1$  et  $R^2$  étant identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$ , un groupe alcoxy en  $C_1$ - $C_{10}$ , un groupe aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , un groupe aryloxy en  $C_6$ - $C_{10}$ , un groupe alcényle en  $C_2$ - $C_{10}$ , un groupe arylalkyle en  $C_7$ - $C_{40}$ , un groupe alkylaryle en  $C_7$ - $C_{40}$  ou un groupe arylalcényle en  $C_8$ - $C_{40}$ ,

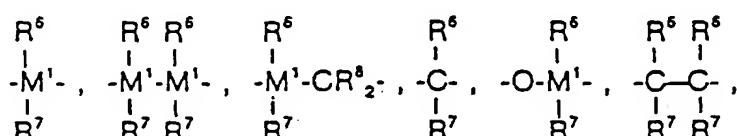
30

$R^3$  et  $R^4$  sont différents et représentent un radical hydrocarboné à un ou plusieurs cycles, qui peut former avec l'atome central Zr une structure sandwich,

$R^5$  représente

35

40



45

$= BR^6$ ,  $= AlR^6$ ,  $= Ge-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $= SO = SO_2$ ,  $= NR^6$ ,  $= CO$ ,  $PR^6$  ou  $= P(O)R^6$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^8$  étant identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$ , un groupe fluoroalkyle en  $C_1$ - $C_{10}$ , un groupe fluoroaryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , un groupe aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , un groupe alcoxy en  $C_1$ - $C_{10}$ , un groupe alcényle en  $C_2$ - $C_{10}$ , un groupe arylalkyle en  $C_7$ - $C_{40}$ , un groupe arylalcényle en  $C_8$ - $C_{40}$  ou un groupe alkylaryle en  $C_7$ - $C_{40}$ , ou  $R^6$  et  $R^7$  ou  $R^6$  et  $R^8$  forment chaque fois avec les atomes qui les lient un cycle, et  $M^1$  représente le silicium, le germanium ou l'étain.

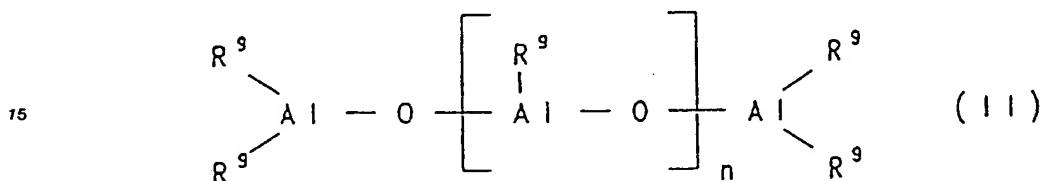
50

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule I, les substituants  $R^1$  et  $R^2$  représentent le chlore.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme métallocènes de formule I le dichlorure de (arylalkylidène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium, le dichlorure de (diaryléméthylène)(9-fluorényl)-(cyclopentadiényl)zirconium et/ou le dichlorure de (dialkyléméthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium.

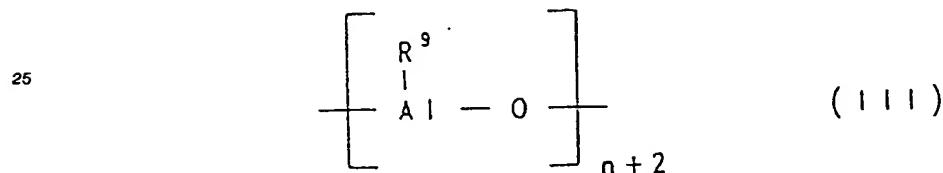
4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise comme métallocènes de formule I le dichlorure de (méthyl(phényl)méthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de (diphénylméthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium et/ou le dichlorure de (diméthylméthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on polymérisé le propylène.

10. Catalyseur qui est constitué par un composant de métal de transition (métallocène) et par un aluminoxane de formule II

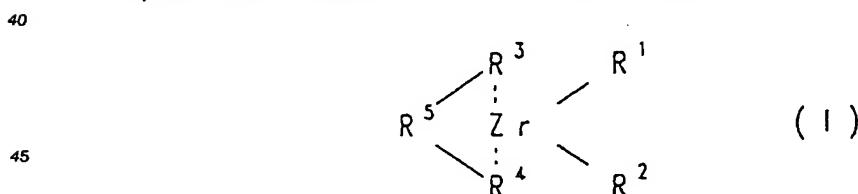


20 pour le type linéaire et/ou de formule III



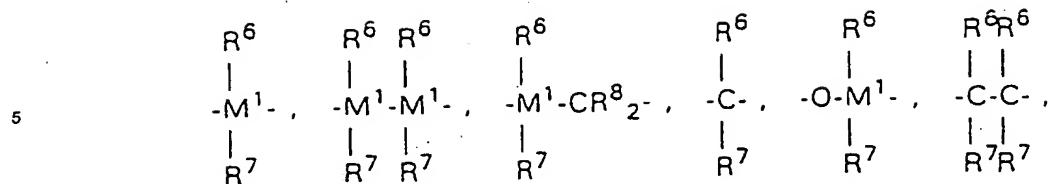
30 pour le type cyclique, dans les formules II et III les radicaux R9 pouvant être identiques ou différents et représentent un groupe C1-C6-alkyle, un groupe C6-C18-fluoroalkyle, un groupe C6-C18-aryle, un groupe C6-C18-fluoroaryl ou l'hydrogène, et n est un nombre entier de 0 à 50, ou qui est constitué, au lieu de l'aluminoxane, par un mélange d'un aluminoxane de formule II et/ou de formule III avec un composé AIR93,

35 ou qui comporte à la place ou en plus d'un aluminoxane un composé de type sel de formule RxNH4-xBR'4 ou de formule R3PHBR'4, où X = 1, 2 ou 3, R = un alkyle ou un aryle, identiques ou différents et R' = un aryle qui peut être aussi fluoré ou partiellement fluoré caractérisé en ce que le composant métal de transition comporte au moins 2 métallocènes de formule I



45 qui sont stéréorigides et dont la partie de la molécule qui est formée par Zr et par les substituants R1-R4 présente une symétrie Cs ou une symétrie Cs légèrement perturbée, R1 et R2 étant identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C1-C10, un groupe alcoxy en C1-C10, un groupe aryle en C6-C10, un groupe aryloxy en C6-C10, un groupe alcényle en C2-C10, un groupe arylalkyle en C7-C40, un groupe alkylaryle en C7-C40 ou un groupe arylalcényle en C8-C40,

55 R3 et R4 sont différents et représentent un radical hydrocarboné à un ou plusieurs cycles, qui peut former avec l'atome central Zr une structure sandwich, R5 représente



10 =  $BR^6$ , =  $AIR^6$ , -Ge-, -O-, -S-, =  $SO = SO_2$ , =  $NR^6$ , =  $CO$ ,  $PR^6$  ou =  $P(O)R^6$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^8$  étant identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , un groupe fluoroalkyle en  $C_1-C_{10}$ , un groupe fluoroaryl en  $C_6-C_{10}$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{10}$ , un groupe alcoxy en  $C_1-C_{10}$ , un groupe alcényl en  $C_2-C_{10}$ , un groupe arylalkyle en  $C_7-C_{40}$ , un groupe arylalcényl en  $C_8-C_{40}$  ou un groupe alkylaryl en  $C_7-C_{40}$ , ou  $R^6$  et  $R^7$  ou  $R^6$  et  $R^8$  forment chaque fois avec les atomes qui les relient un cycle, et  $M^1$  représente le silicium, le germanium ou l'étain.

15 7. Catalyseur selon la revendication 6, caractérisé en ce que, dans la formule I, les substituants  $R^1$  et  $R^2$  représentent le chlore.

20 8. Catalyseur selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il comporte comme métallocènes de formule I le dichlorure de (arylalkylidène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium, le dichlorure de (diaryléméthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium et/ou le dichlorure de (dialkyléméthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium.

25 9. Catalyseur selon une ou plusieurs des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte comme métallocènes de formule I le dichlorure de (méthyl(phényle)méthylène)(9-fluorényl)-(cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de (diphényléméthylène) (9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium et/ou le dichlorure de (diméthyléméthylène)(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium.

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)